

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

No translation

(11)Publication number : 02-120357

(43)Date of publication of application : 08.05.1990

(51)Int.Cl.

C08L 71/12
C08G 65/44

(21)Application number : 63-271983

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1988

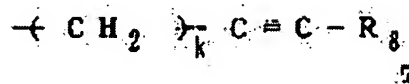
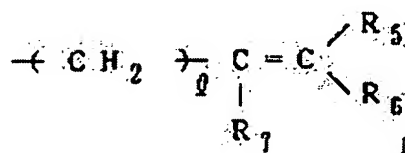
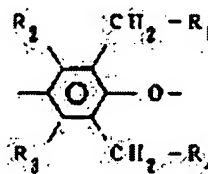
(72)Inventor : KATAYOSE TERUO
ODA HIROHARU

(54) CURED POLYPHENYLENE ETHER RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title resin containing specified components and having excelling dielectric properties, heat resistance, chemical resistance and mechanical properties by curing, for example, a resin derived by substituting poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with an alkenyl and/or an alkynyl.

CONSTITUTION: For example, a resin derived by substituting poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with an alkenyl and/or an alkynyl is cured to obtain the title resin which comprises a chloroform-(non)extractible polyphenylene ether, forms a pyrolysis product containing 2-methyl-, 2,6-dimethyl-, 2,4-dimethyl, 3,5-dimethyl- and 2,4,6-trimethyl-phenols in a specified ratio when analyzed by pyrolysis gas chromatography, has a chloroform-extractible polyphenylene ether content of 0.01-20wt.%, and contains units of formula I [wherein R1-4 are each H, an alkenyl of formula II (wherein l is 1-4; and R5-7 are each H or CH3) and an alkynyl of formula III (wherein k is l; and R8 is R5 or C2H5)].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

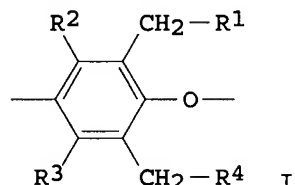
AN 1990:553332 CAPLUS
 DN 113:153332
 ED Entered STN: 27 Oct 1990
 TI Manufacture of crosslinkable polyoxyphenylene compositions
 IN Katayose, Teruo; Oda, Hiroharu
 PA Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 22 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08L071-12
 ICS C08G065-44
 CC 35-8 (Chemistry of Synthetic High Polymers)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 02120357	A2	19900508	JP 1988-271983	19881029
	JP 06078482	B4	19941005		
PRAI	JP 1988-271983		19881029		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 02120357	ICM	C08L071-12
	ICS	C08G065-44
	IPCI	C08L0071-12 [ICM,5]; C08G0065-44 [ICS,5]

GI



AB Polyoxymethylenes containing 7-40% units I [R1-4 = H, (CH2)eR7)C:C(R5)(R6), (CH2)kC.tplbond.CR8 (k, l = 1-4; R5-7 = H, Me; R8 = H, Me, Et)], containing 80-99.9% CHCl3-insol. fraction (23°, 12 h), have good mech. properties and heat and chemical resistance and are useful in printed circuit boards and Cu laminates. Thus a film of poly-2,6-xylenol containing 10% allyl groups (formed by reaction with allyl bromide) containing a radical initiator, cured at 280° for 30 min, had tensile strength 780 kg/cm2 and elongation 11%.

ST polyoxyphenylene thermosetting manuf; xylenol polymer allyl deriv; allyl deriv polyoxymethylene thermosetting

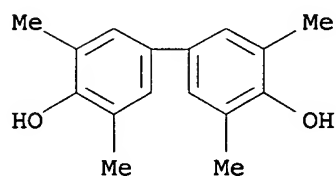
IT Polyoxyphenylenes
 RL: PREP (Preparation)

(alkenyl group-containing, thermosetting, manufacture of)
 IT 106-95-6DP, Allyl bromide, reaction products with polyoxyphenylenes
 106-96-7DP, Propargyl bromide, reaction products with polyoxyphenylenes
 513-36-0DP, 1-Chloro-2-methylpropane, reaction products with polyoxyphenylenes
 591-97-9DP, 1-Chloro-2-butene, reaction products with polyoxyphenylenes
 1119-51-3DP, 5-Bromo-1-pentene, reaction products with polyoxyphenylenes
 5162-44-7DP, 4-Bromo-1-butene, reaction products with polyoxyphenylenes
 24938-67-8DP, Poly[oxy(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)], alkenyl derivs.
 25134-01-4DP, Poly(2,6-xylenol), alkenyl derivs.
 53351-11-4DP, 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propane-2,6-dimethylphenol copolymer, alkenyl derivs.
 123222-58-2DP, alkenyl derivs.
 123222-59-3DP, alkenyl derivs. 129733-86-4DP, alkenyl derivs.

RN 129733-86-4 REGISTRY
ED Entered STN: 05 Oct 1990
CN [1,1'-Biphenyl]-4,4'-diol, 3,3',5,5'-tetramethyl-, polymer with
2,6-dimethylphenol (9CI) (CA INDEX NAME)
OTHER CA INDEX NAMES:
CN Phenol, 2,6-dimethyl-, polymer with 3,3',5,5'-tetramethyl[1,1'-biphenyl]-
4,4'-diol (9CI)
MF (C16 H18 O2 . C8 H10 O)x
CI PMS
PCT Polyether, Polyether formed, Polyether
SR CA
LC STN Files: CA, CAPLUS, USPAT2, USPATFULL

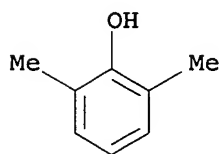
CM 1

CRN 2417-04-1
CMF C16 H18 O2



CM 2

CRN 576-26-1
CMF C8 H10 O



4 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)
4 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA
4 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

DERWENT-ACC-NO: 1990-182653

DERWENT-WEEK: 199024

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hardened polyphenylene ether resin with improved
chemical resistance- contg. chloroform extractive
component with substd. Pphenoxy gp.

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI CHEM IND CO LTD[ASAH]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0271983 (October 29, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 02120357 A</u>	May 8, 1990	N/A	000	N/A
JP 94078482 B2	October 5, 1994	N/A	026	C08L 071/12

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 02120357A	N/A	1988JP-0271983	October 29, 1988
JP 94078482B2	N/A	1988JP0271983	October 29, 1988
JP 94078482B2	Based on	JP 2120357	N/A

INT-CL (IPC): C08G065/44, C08L071/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02120357A

BASIC-ABSTRACT:

Resin (hardened PPE resin) comprises chloroformnon-extractive produces heat-decomposition prods. (a) 2-methylphenol, (b) 2,6-dimethylphenol (2,6-DP). (c) 2,4-DP, (d) 3,5-DP and (e) 2,4,6-trimethylphenol by a heat-decomposition chromatography analysis. The peak area on the heatdecomposition gas chromatogram, A, B, C, D and E of due to each heatdecomposition prod. (a), (b), (c), (d) and (e) satisfy the following equation:

$$D/(A+B+C+D) \cdot 100 = 7-40 (\%)$$

The amt. of chloroform-extractive PPE is determined from the extn. rate after the hardened PPE resin has been treated with chloroform at 23 deg. C for 12 hr. and is 0.01-20 wt. % based on the hardened PPE resin. The chloroform-extractive PPE contains gp. of formula (I). In (I), R1, R2, R3 and R4 = H, alkenyl gp. of formula (II) or alkynyl gp. of formula (III); l = integer of 1-4; R5, R6 and R7 = H or CH3; k = integer of 1-4; R8 = H, CH3 or C2H5; at least one of R1-R4 is not H.

USE/ADVANTAGE - The hardened PPE resin is useful as material for electronics, e.g., printed base plate of low dielectricity, an aerial wire, a microwave oven, etc. The resin has improved heat resistance, chemical resistance, dimensional stability and mechanical properties.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HARDEN POLYPHENYLENE ETHER RESIN IMPROVE CHEMICAL RESISTANCE
CONTAIN CHLOROFORM EXTRACT COMPONENT SUBSTITUTE P PHENOXY GROUP

DERWENT-CLASS: A25

CPI-CODES: A05-H07; A12-E01;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0882U; 0895U

⑫ 公開特許公報(A) 平2-120357

⑮ Int. Cl.⁹

C 08 L 71/12
C 08 G 65/44

識別記号

LQP
NQY

庁内整理番号

7311-4J
6944-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)5月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全22頁)

⑭ 発明の名称 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂

⑯ 特 願 昭63-271983

⑰ 出 願 昭63(1988)10月29日

⑱ 発 明 者 片 寄 照 雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 小 田 弘 治 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
㉑ 代 理 人 弁理士 野崎 鉄也

明 細 書

1. 発明の名称

硬化ポリフェニレンエーテル樹脂

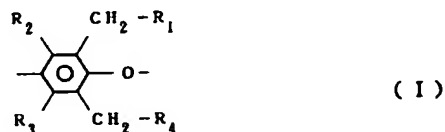
2. 特許請求の範囲

1. クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテルとクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルとからなる硬化ポリフェニレンエーテル樹脂であって、熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で (a) 2-メチルフェノール、(b) 2,6-ジメチルフェノール、(c) 2,4-ジメチルフェノール、(d) 3,5-ジメチルフェノールおよび(e) 2,4,6-トリメチルフェノールが熱分解生成物として生成し、且つこれらの面積比が次の不等式を満たすとともに、

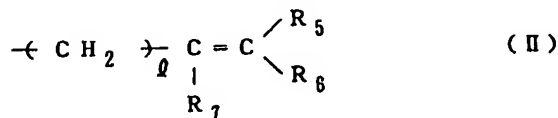
$$40 \geq \frac{D}{A+B+C+D+E} \times 100 \geq 7.0 (\%)$$

(式中、A、B、C、DおよびEはそれぞれ熱分解成分 a、b、c、d および e に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす)

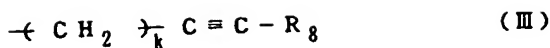
該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂をクロロホルムにより23℃で12時間処理したときのクロロホルム抽出率から決定されるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル量が該樹脂を基準として0.01重量%以上20重量%以下であり、該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルが一般式(I)



(式中、R₁、R₂、R₃ および R₄ は各々独立に水素原子、一般式(II)



(ここで、 ℓ は1~4の整数、R₅、R₆ および R₇ は各々独立に水素原子またはメチル基) で表わされるアルケニル基、または一般式(III)



(ここで、 k は1~4の整数、 R_g は水素原子、メチル基またはエチル基)で表わされるアルキニル基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なってもよい)で表わされる単位を含むことを特徴とする硬化ポリフェニレンエーテル樹脂。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は硬化ポリフェニレンエーテル樹脂に関するものであり、さらに詳しくはポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性、機械特性を損うことなく耐熱性と耐薬品性を改善した硬化ポリフェニレンエーテル樹脂に関するものである。

[従来の技術]

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面で

レンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては強い抵抗性を有するものの芳香族炭化水素化合物やハロゲン置換炭化水素化合物に対する抵抗性が極めて弱く、これらの溶媒に溶解する。

ポリフェニレンエーテルの耐熱性と耐薬品性を改善する方法の一つとして、ポリフェニレンエーテルの鎖中に架橋性の官能基を導入しさらに硬化させて硬化ポリフェニレンエーテルとして利用する方法が提案されているが、今のところ満足すべき解決法は得られていない。

具体例を挙げると、米国特許第3281393号および同3422062号では、2-アリル-6-メチルフェノールと2,6-ジメチルフェノールの共重合によってアリル基を含むポリフェニレンエーテルを製造し、これを硬化させることによって硬化ポリフェニレンエーテルを得ている。しかしながらこのアリル基を含むポリフェニレンエーテルは、熔融温度が硬化温度よりも高いため熱成形を行うことは不可能である。かかる成形性の改良方法として後者では、多量の可塑剤の併用が試みられてい

もより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来からフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を基材とした銅張り積層版が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をあび銅張り積層板への応用が試みられている。

ポリフェニレンエーテルは機械的特性と電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント基板材料として利用しようとした場合、極めて高いハンダ耐熱性が要求されるため、ポリフェニレンエーテル本来の耐熱性では決して十分とは言えない。即ち、ポリフェニレンエーテルは200℃以上の高温に曝されると変形を起こし、機械的強度の著しい低下や、樹脂表面に回路用として形成された銅箔の剥離を引き起こす。またポリフェニ

レンエーテルの優れた電気特性(低誘電率、低誘電正接)を損うだけでなく、硬化後の耐熱性、耐薬品性の低下にもつながる。またこの硬化ポリフェニレンエーテルの引張り強度は、実施例7に示されるように28kg/cm²と極めて低い値であり、実用に耐えうるものとは言いがたい。

一方米国特許第4634742号では、2,6-ジメチルフェノールの重合体を用い、メチル基とビニル基に変換するか、あるいはフェニル基の3,5位にビニル基を導入するかして硬化性のポリフェニレンエーテルとし、これを熱硬化させている。この場合、ビニル基は屈曲性の炭素鎖やエーテル結合を介せず直接ポリフェニレンエーテルの芳香環に結合することになるため、硬化後は可撓性に不足し、極めて脆い材料となって実用に耐えない。

アリル基、ビニル基とならぶ代表的な架橋性官能基としてエチニル基が知られているが、ポリフェニレンエーテルにエチニル基、あるいは一般にアルキニル基を導入し硬化させた例はこれまで

に開示されていない。

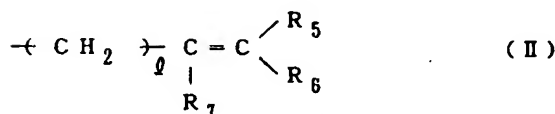
〔本発明が解決しようとする課題〕

本発明は以上の事情に鑑みて、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性および機械特性を損うことなく、耐熱性ならびに耐薬品性の著しく改善された新規な硬化ポリフェニレンエーテル樹脂を提供しようとするものである。

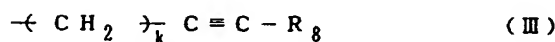
〔課題を解決するための手段〕

本発明者らはこの課題を解決するため鋭意検討の結果、本発明の目的に沿った新規な構造の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂を発明するに至った。

すなわち本発明は、クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテルとクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルとからなる硬化ポリフェニレンエーテル樹脂であって、樹脂は熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で(a) 2-メチルフェノール、(b) 2,6-ジメチルフェノール、(c) 2,4-ジメチルフェノール、(d) 3,5-ジメチルフェノールおよび(e) 2,4,6-トリメチルフェノールが熱分解生成物として生成し、且つこれらの面積比



(式中、 ℓ は1~4の整数、 R_5 、 R_6 および R_7 は各々独立に水素原子またはメチル基) で表わされるアルケニル基、または一般式 (III)



(ここで、 k は1~4の整数、 R_8 は水素原子、メチル基またはエチル基) で表わされるアルキニル基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は同一でも異なってもよい) で表わされる単位を含むことを特徴とする硬化ポリフェニレンエーテル樹脂を提供しようとするものである。

以下に本発明について詳しく説明する。

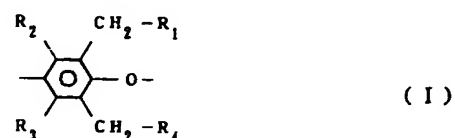
本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂は、ポリフェニレンエーテルを実質的な骨格としてお

が次の不等式を満たすとともに、

$$40 \geq \frac{D}{A+B+C+D+E} \times 100 \geq 7.0 (\%)$$

(式中、 A 、 B 、 C 、 D および E はそれぞれ熱分解成分 a 、 b 、 c 、 d および e に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす)

該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂をクロロホルムにより23℃で12時間処理したときのクロロホルム抽出率から決定されるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル量が該樹脂を基準として0.01重量%以上20重量%以下であり、該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルが一般式 (I)



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、一般式 (II)

(以下余白)

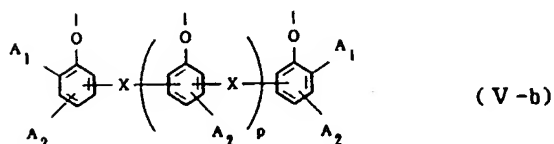
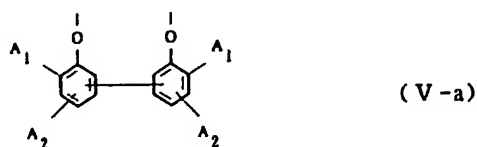
り、特に限定するものではないが、例えば次の一般式 (IV) で表わされるポリフェニレンエーテル樹脂を硬化することによって得られる。



式中 m は1~6の整数、 J' は前記一般式 (I) で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル鎖であり、 m が1のとき Q' は水素原子を表わし、 m が2以上のときは、 Q' は Q および/または前記一般式 (II) のアルケニル基および/または前記一般式 (III) のアルキニル基で置換された Q を表わし、 Q は一分子中に2~6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する各官能性フェノール化合物の残基を表わし、各ポリフェニレンエーテル鎖は同じでも異なってもよい。

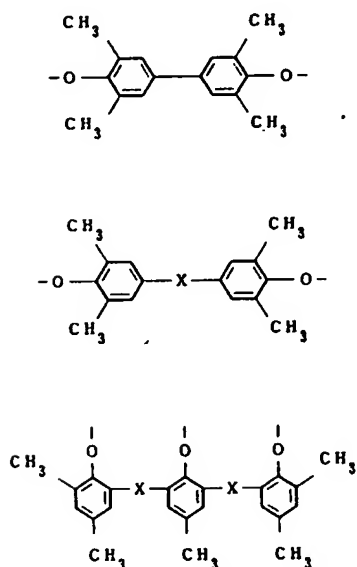
アルケニル基 (II) の具体的な例としては、アリル基、2-メチル-2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、3-メチル-2-ブ

テニル基、4-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等が挙げられる。またアルキニル基(Ⅲ)の具体的な例としては、プロパルギル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、3-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基等が挙げられる。Qの代表的な例としては、次の4種の一般式で表わされる化合物群が挙げられる。

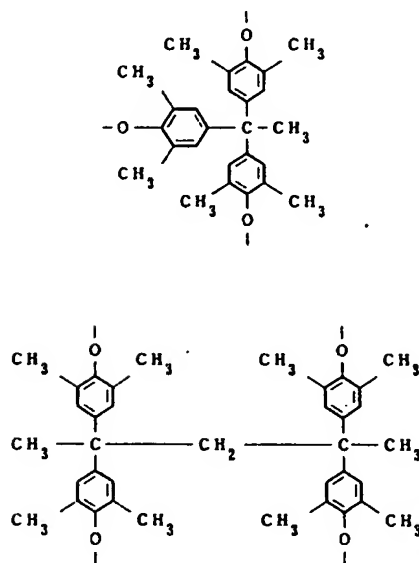
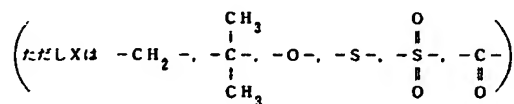


わし A_2 と直接結合した2つのフェニル基、 A_2 とX、 A_2 とY、 A_2 とZの結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、pは0~4、qは2~6の整数を表わす。]

具体例として、



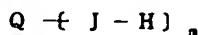
〔式中、 A_1 、 A_2 は同一または異なる炭素数1~4の直鎖状アルキル基を表わし、Xは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表わし、Yは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表わし、Zは酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表



等がある。

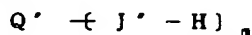
一般式 (IV) のポリフェニレンエーテル樹脂の具体例としては、ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) がアルケニル基および/またはアルキニル基で置換された樹脂、2,6-ジメチルフェノールを $Q-(H)_m$ (m は 1~6 の整数) の存在下で重合して得られた樹脂がアルケニル基および/またはアルキニル基で置換された樹脂を挙げることができる。

一般式 (IV) のポリフェニレンエーテル樹脂を製造する方法としては、特に制限されるものではないが、例えば特願昭62-224146号、同224147号、同269459号、同269460号に開示された方法を挙げることができる。すなわち、第1の方法として、一般式

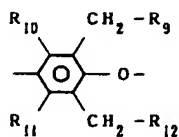


〔式中、 m は 1~6 の整数、 J は次の一般式で表わされる単位からなるポリフェニレンエーテル鎖であり、

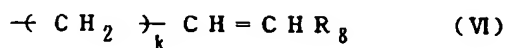
〔式中、 k は 1~4 の整数を示し、 L は塩素または臭素またはヨウ素を表わし、 R_8 は水素原子またはメチル基またはエチル基を表わす。〕で表わされるアルキニルハライドで置換反応する工程より成る方法を挙げることができる。また第2の製造方法として、一般式



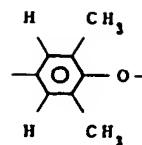
〔式中、 m は 1~6 の整数、 J' は次の一般式で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル鎖である。



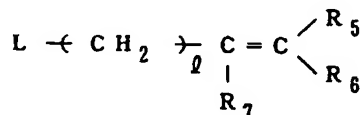
(ここで R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は各々独立に水素原子、一般式



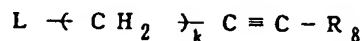
(k は 1~4 の整数、 R_8 は水素原子、メチル基またはエチル基)



m が 1 とのとき Q は水素原子を表わし、 m が 2 以上のとき Q は前記一般式 (V-a) ~ (V-d) の多官能性フェノール化合物の残基を表わす。〕で表わされるポリフェニレンエーテルを有機金属でメタル化する工程、および一般式



〔式中、 l は 1~4 の整数を示し、 L は塩素または臭素またはヨウ素を表わし、 R_5 、 R_6 および R_7 は各々独立に水素原子またはメチル基を表わす。〕で表わされるアルケニルハライドおよび/または一般式



で表わされるアルケニル基を表わす。)

各ポリフェニレンエーテル鎖は同一でも異なっているとしてもよく、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} の少なくとも一つは水素以外であり、 $R_1 \sim R_{12}$ は同一でも異なっているてもよい。

また m が 1 のとき Q' は水素原子を表わし、 m が 2 以上のとき Q' は前記一般式 (V-a) ~ (V-d) の多官能性フェノール化合物の残基 Q および/または上記アルケニル基 (VI) で置換された Q を表わす。〕から実質的に構成されるアルケニル基置換ポリフェニレンエーテルのアルケニル基の二重結合にハロゲンを付加させる工程および金属アミドで脱ハロゲン化水素させる工程より成る方法を挙げることができる。

一般式 (IV) のポリフェニレンエーテル樹脂を用いて本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂を製造しようとする場合、特に限定するものではないが、次式で定義されるアルケニル基および/またはアルキニル基の平均置換率が 0.1 モル% ~ 100 モル% の範囲にあり、かつ 30℃、0.5 g/dl

のクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{SP}/C が
0.2~1.0 の範囲にあるものが良好に使用できる。

平均置換率=

$$\frac{\text{アルケニル基および/またはアルキニル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂がポリフェニレンエーテルを実質的な骨格として成り立つということについては、例えば赤外吸収（以下IRと略称する）スペクトル法、固体の高分解能核磁気共鳴（以下NMRと略称する）スペクトル法、熱分解ガスクロマトグラフィー等の手法により実証することができる。特に熱分解ガスクロマトグラフィーは非常に有効な解析手段であり、ポリフェニレンエーテルを用いた類似の硬化体との区別も容易に行える。

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂は、これ以外にもその構造に起因するいくつかの特徴を有しており、他の樹脂硬化体との識別をさらに

容易にしている。

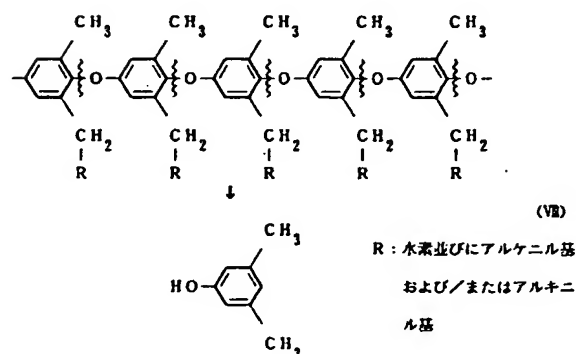
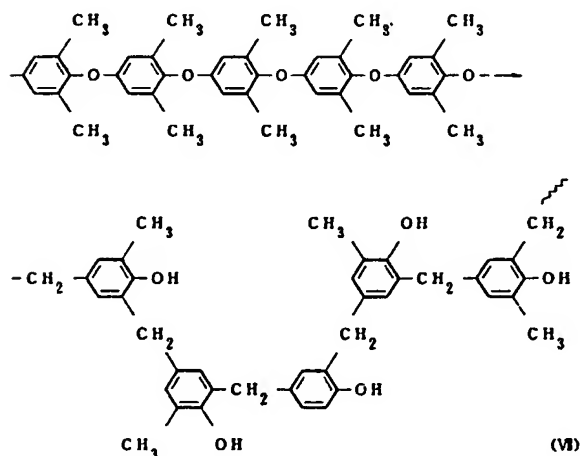
本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂の特徴は、熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、具体的には本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂を不活性ガス雰囲気下、500℃で4秒間熱分解することによって、2-メチルフェノール(a)、2,6-ジメチルフェノール(b)、2,4-ジメチルフェノール(c)、3,5-ジメチルフェノール(d)、2,4,6-トリメチルフェノール(e)の5つの特徴的な熱分解生成物が生成することである。これら5つの生成物のうち、(a),(b),(c),(e)の4つについては、通常一般のポリフェニレンエーテル樹脂およびその組成物についても検出できるものであり、Journal of Applied Polymer Science誌、第22巻、2891頁(1978)等の文献にその生成機構が詳細に報告されている。これに対し、3,5-ジメチルフェノール(d)は本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂に特有の熱分解生成物であり、しかもその生成量を他の4つの生成物と比較すると、

$$40 \geq \frac{D}{A+B+C+D+E} \times 100 \geq 7.0(\%)$$

という関係が常に成立する。ここでA~Eはそれぞれ熱分解成分(a)~(e)に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク比面積を表わす。

3,5-ジメチルフェノールが生成する機構については今のところ詳らかではないが、例えば一般式(IV)のポリフェニレンエーテル樹脂の硬化体を例にとると、以下のような説明が可能である。

ポリフェニレンエーテルの熱分解機構として上述の文献中にフリース型の転位反応が提唱されており、式(VII)のように表わされる。この転位反応によりポリフェニレンエーテルの熱分解生成物として得られるフェノール類は必ず2,4,6のいずれかの位置にメチル基を含んでいる。ところが一般式(IV)のポリフェニレンエーテル樹脂の場合には、アルケニル基および/またはアルキニル基がポリフェニレンエーテル鎖中に導入されており、しかもこれらが硬化過程で重合反応を起こし



てポリフェニレンエーテル鎖どうしを強固に結びつけるため、上記のフリース型転位反応が著しく阻害を受けるものと解釈される。また特にメチル基上にアルケニル基および／またはアルキニル基が置換されると、フリース型転位反応はこれらの官能基によって直接妨害を受けることになる。これらの結果、一般式(IV)のポリフェニレンエーテル樹脂の硬化体では、例えば式(VII)のような機構で熱分解を起こし、3,5-ジメチルフェノールを与えるものと思われる。そして3,5-ジメチルフェノールの生成比は、一般式(IV)のポリフェニレンエーテル樹脂の平均置換率が大きくなるにつれて大きくなる傾向にあり、また硬化反応がより進むにつれて大きくなる傾向にある。3,5-ジメチルフェノールの生成比が7.0%未満の場合には硬化度が不十分であり、耐熱性および耐薬品性に劣るため好ましくない。一方40%を越える時は、硬化度が高くなるので、硬化体が脆くなり好ましくない。

この熱分解ガスクロマトグラフィーに用いられ

る熱分解の方法は本発明を実施する上で特に制限されるものではなく、加熱フィラメント法、加熱炉法、高周波誘導加熱法、レーザー加熱法等あらゆる方法が利用できる。特に高周波誘導加熱法(キューリーポイントパイロライザー)は、非常に迅速な加熱が可能であり、かつ得られる温度が正確で再現性があるため本分析に最適である。熱分解条件は、特に限定するものではないが、例えば一般式(IV)のポリフェニレンエーテル樹脂から得られる硬化体の場合、不活性ガス雰囲気下、500℃で4秒間行うのが最も好ましい。通常のポリフェニレンエーテルはこの条件ではほとんどもしくはまったく熱分解を起こさない。これに対し一般式(IV)のポリフェニレンエーテル樹脂の硬化体では、アルケニル基および／またはアルキニル基の部分がこの条件で熱分解し、これが引き金となってポリフェニレンエーテル鎖の分解が起こる。従ってアルケニル基および／またはアルキニル基の導入に起因して生成する3,5-ジメチルフェノールの分析にはこの条件が最も適する。不活性

ガスとしてはヘリウムまたは窒素がガスクロマトグラフのキャリアーガスと共通で利用できる。熱分解させる際の試料の形状としては、再現性を良くする目的で微粉末化することが好ましい。

ガスクロマトグラフの分離カラムとしては、上述の5つの熱分解生成物が完全に分解できればよく、特に限定されるものではないが、メチルシリコン系の非極性カラムないしはこれと同程度の非極性を有するカラムが最も良好に使用できる。カラムの形状としては充填カラムであってもキャピラリーカラムであっても良く、特に後者は分離能が優れており良好に使用できる。またカラム温度についても特に限定する趣旨はないが、室温付近から毎分10℃ないし20℃ずつ昇温するのが分析時間が短縮できて有効である。

本分析でガスクロマトグラフの検出器として利用できるのは、熱伝導度型検出器(TCD)と水素炎イオン化型検出器(FID)であり、質量分析装置(MS)と接続して熱分解GCMSとして利用することも可能である。また定性を目的とし

てフーリエ変換型IR(FT-IR)を検出器代りに用いることもできる。

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂は、クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテルとクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルとから成る。クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルの量は該樹脂のクロロホルム抽出率から決定され、0.01重量%以上20重量%以下、より好ましくは0.01重量%以上10重量%以下の範囲である。抽出率が0.01重量%未満の場合は硬化体が脆くなり好ましくない。抽出率が20重量%を越えるときは耐薬品性が不十分であり好ましくない。ここで言うクロロホルム抽出率とは、硬化ポリフェニレンエーテル樹脂をクロロホルム中に23℃で12時間浸漬して得られる値であり、次式に従って計算される。

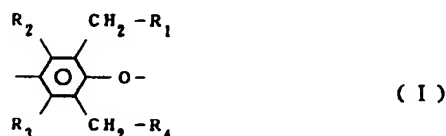
(以下余白)

クロロホルム抽出率＝

$$\frac{\text{クロロホルム} \quad \text{浸漬後} \\ \text{浸漬前の重さ} \quad \text{の重さ}}{\text{クロロホルム浸漬前の重さ}} \times 100(\%)$$

またこのクロロホルム抽出率の測定は、クロロホルムの代りに重クロロホルムを用いて行ってもよい。クロロホルムに浸漬させる硬化ポリフェニレンエーテル樹脂の形状としては、クロロホルムの除去しやすさを考慮して、フィルム状または粉末状が最も好ましい。

クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルは、次の一般式 (I) で表わされる単位を含んでいる。



ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、一般式 (II)

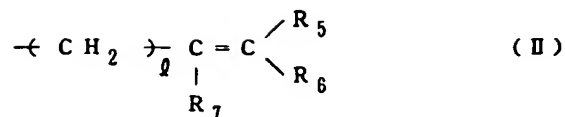
(以下余白)

2-メチル-2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、4-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等が挙げられる。またアルキニル基の具体的な例としては、プロパルギル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、3-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基等が挙げられる。次式によって定義されるこれらのアルケニル基およびアルキニル基の平均置換率は0.1モル%以上100モル%以下の範囲である。

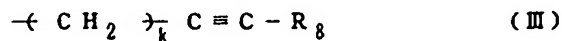
平均置換率＝

$$\frac{\text{アルケニル基および} \\ \text{アルキニル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

以上述べたクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルは硬化過程において硬化反応に十分寄与できなかった未硬化樹脂の一部が抽出されたものである。しかし抽出成分の粘度数と平均置換率の値は、必ずしもその未硬化樹脂のそれらの値と



(ここで、 q は1～4の整数、 R_5 、 R_6 および R_7 は各々独立に水素原子またはメチル基) で表わされるアルケニル基、または一般式 (III)



(ここで、 k は1～4の整数、 R_8 は水素原子、メチル基またはエチル基) で表わされるアルキニル基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は同一でも異なってもよい。

クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルの粘度数は特に限定されないが、30℃、0.5 g/dl のクロロホルムまたは重クロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.05～1.0の範囲のものである。

クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル中のアルケニル基の具体的な例としては、アリル基、

一致するわけではない。また、例えば一般式 (IV) で表わされるポリフェニレンエーテルに樹脂を本発明に用いた場合、 Q' で表わされる水素または多官能性フェノール化合物残基については、抽出物中に確認できてもよく確認できなくても構わない。これらの抽出成分の構造確認の手段としては、NMRスペクトル法、IRスペクトル法などが用いられるが、特に $^1\text{H-NMR}$ が有効である。

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂は、例えば一般式 (IV) で表わされるような未硬化樹脂を利用目的に応じた形状に賦形し、焼いて硬化せしめることによって得ることができる。賦形の方法は、溶剤に溶解して行なわれるいわゆるキャスティング法か、通常の加熱溶融による方法がとられる。

キャスティング法に用いられる溶剤としては、未硬化樹脂を完全に溶解させ、かつ常圧における沸点が40℃～200℃の範囲にあるものが最も良好に使用できる。一般式 (IV) で表わされるポリフェニレンエーテル樹脂の場合には、クロロホル

ム、トリクロロエチレン、ジクロロメタン等のハロゲン系炭化水素化合物や、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素化合物が挙げられ、これらのうちから選んだ単独または混合溶剤に1~50重量%の割合で一種または二種以上の樹脂を溶解させて用いられる。賦形物の形状は、特に限定するわけではないが、フィルム状またはシート状が最も好ましい。例えばフィルム状の賦形では、ステンレス板、ガラス板、あるいはポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム等を支持体として用い、この上に上記の樹脂溶液を流延または塗布する。この時の厚みは特に限定されず、目的とするフィルムの厚みと樹脂溶液の濃度に応じて設定される。流延ないし塗布された樹脂溶液は、風乾、熱風乾燥、真空乾燥等の方法で溶剤を除去し、フィルム状となった後に支持体から剥離せしめる。剥離後に再び溶剤除去工程を繰り返すことも可能である。また、溶剤は必ずしも完全に除去する必要はなく、一部を賦形物中に残したまま利用することができる。

キャスト法により得られたフィルムを数枚~数十枚積層し、熱プレスでフィルム間を融着せしめてシート状とすることができる。

賦形された樹脂を硬化させる方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用することができるが、通常は加熱する方法がとられる。

この際、硬化温度を低くしたり架橋密度のより一層の向上を図る目的で開始剤を併用することも可能である。開始剤の量は、未硬化樹脂 100重量部に対して0.01~10重量部の範囲、好ましくは0.1~5重量部の範囲である。0.01重量部未満では耐薬品性の向上が認められない。また10重量部を越える時は、開始剤が残存したり硬化体が脆くなったりするので好ましくない。一般式(IV)で表わされるポリフェニレンエーテル樹脂の場合、開始剤としては特にラジカル開始剤が有効であり、希望する硬化温度に応じて適当な分解温度を持つ開始剤を選択すればよい。その代表的な例を挙げると、クメンハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキシド、

溶剤の除去に適した温度は、室温~200℃ないしは室温~支持体の耐熱温度の範囲である。

一方、加熱溶融による賦形方法としては、インジェクション成形、トランスファー成形、押出成形、プレス成形等通常の熱成形の方法が利用できる。熱成形の温度は、樹脂のガラス転移温度以上硬化開始温度以下の範囲で選ばれる。一般式(IV)で表わされるポリフェニレンエーテル樹脂の場合、アルケニル基および/またはアルキニル基の効果により、これらの官能基を持たないポリフェニレンエーテルと比較してガラス転移温度が約140℃~約210℃と大旨低く、熱成形に有利である。またかかるアルケニル基および/またはアルキニル基は、約250℃から380℃の範囲で硬化反応を起こし、この硬化反応は示差走査熱量計や赤外吸収(以下IRと略称する)スペクトル法により追跡することができる。

キャスト法による賦形と加熱溶融法による賦形は、それぞれ単独に行うだけでなく両者を組み合わせて行うことも可能である。例えば、

2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、 α 、 α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)パーオキシド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキシド等の過酸化物があるがこれらに限定されない。また過酸化物ではないが、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンもラジカル開始剤として利用できる。開始剤の配合は、溶剤への溶解時か熱溶融の直前に行われる。硬化に必要な温度は未硬化樹脂の特性に応じて決定され、特に限定されるものではないが、例えば一般式(IV)のポリフェニレンエーテル樹脂の場合

合には 260℃～350℃が好適である。開始剤を併用した場合はこの温度範囲か、あるいは開始剤の分解温度に応じたより低い温度、例えば 140℃～280℃の範囲が選ばれる。硬化時間についても特に制限はしないが、1分～3時間程度、より好ましくは1分～1時間程度である。

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂を得るにあつては、未硬化樹脂のみと単独で用いるだけでなく、その用途に応じて所望の性能を付与する目的で本来の性質を損わない範囲の量の充填材や添加剤を配合することができる。充填材は繊維状であっても粉末状であってもよく、カーボン繊維、ガラス繊維、ボロン繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、タルク、嵩母、ガラスビーズ、ガラス中空球などを挙げることができる。また添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤などを配合することができる。さらには架橋性のモノマーや他の熱可塑性および熱硬化性樹脂を一種または二種以

上配合することも可能である。

〔実施例〕

以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

実施例 1～9

一般式 (IV) に示したポリフェニレンエーテル樹脂の代表的な例として、表 1 に示すようなアリル基を持った様々なポリフェニレンエーテルを合成し、賦形と熱硬化を試みた。合成法はいずれも同様であるが、代表例として実施例 8 について説明する。

30℃、0.5g/dl のクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{SP}/C が 0.90 であるポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) (以下 PPE-1 と略称する。) 2.0g をテトラヒドロフラン (以下 THF と略称する。) 100ml に溶解させ、n-ブチルリチウム (1.63mol/l、ヘキサン溶液) 10.2ml を加えて窒素雰囲気下、50℃で3時間反応させた。続いてアリルブロマイド 2.5g を加え、

以上の方法で合成したポリフェニレンエーテル樹脂を用い、次に述べる方法で賦形と熱硬化を行った。

まず、粉末状のポリマー 0.45g をクロロホルム 10ml に溶かし、底の平らな直径 70mm のガラス製ベトリ皿に入れて 23℃で12時間放置した。できあがったフィルム状のポリマーをガラスから剥離し、さらに 100℃で4時間真空乾燥させた。フィルムの厚みは約 100 μ m であった。このフィルムをガラス板上に粘着テープで固定し、280℃のエアオープン中で30分間熱硬化させた。得られた硬化フィルムについてクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル量とガラス転移温度 (Tg)、線膨張係数 (23℃から Tg まで: α_1 , Tg 以上: α_2) を求めた。クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル量は、フィルムをクロロホルム中に 23℃で12時間浸漬し、その時の重量減少から求めた。Tg と α_1 , α_2 は熱機械分析装置 (以下 TMA と略称する) を用いて測定した。

また実施例 6 および 7 については、粉末状サン

50℃のままさらに1時間攪拌した。放冷後多量のメタノールに注いでポリマーを析出させた後、濾過、メタノール洗浄を3回繰り返した。最後に 60℃で12時間真空乾燥させ白色粉末状の生成物を得た。¹H-NMR により求めたアリル基の置換率は 28% であった。また 30℃、0.5g/dl のクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{SP}/C は 0.91 であった。

実施例 1～7 では、2,2'-ビス (3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパンの共存下に 2,6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た二官能性ポリフェニレンエーテル (以下 PPE-2 と略称する。) を上述の PPE-1 の代りに用い、n-ブチルリチウムとアリルブロマイドの量を様々に変化させることによりアリル基置換率の異なるポリフェニレンエーテルを合成した。

実施例 9 では三官能性ポリフェニレンエーテル (トリス (3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エタンと 2,6-ジメチルフェノールから重合したもの。以下 PPE-3 と略称する。) を用いた。

ブルから真空プレスで厚さ 2 mm のシートを成形した。成形はまず 240℃ で 1 時間行い、さらに 280℃ に昇温して 30 分間熱硬化させた。実施例 6, 7 以外については、厚さ 100 μm のキャストフィルムを 20 枚積層し、上と同じ条件で真空プレスによる層間接着と熱硬化を行って厚さ 2 mm のシートとした。このシートを用いて 1 MHz で比誘電率 (ϵ_r) と誘電正接 ($\tan \delta$) を測定した。さらに、シートの一部をヤスリで削り取って微粉末とし、これを熱分解ガスクロマトグラフィーにかけて 3,5-ジメチルフェノールの生成比を求めた。熱分解ガスクロマトグラフィーの測定条件は次の通りである。(熱分解装置)

日本分析工業 キュリーポイントパイロ

ライザー JHP-3S

オープン温度 300℃

熱分解条件 500℃, 4 秒

(ガスクロマトグラフ)

ヒューレットパッカード 5890A

さらに、硬化体の構造を確認するために次のような解析を行った。まず微粉末化した硬化体の FT-IR (拡散反射法) を測定し、いずれの実施例についても硬化体がかにポリフェニレンエーテル骨格から成り立っていることを確認した。一例として、図 2 に実施例 8 のスペクトルとその主要なピークの帰属を示した。次にこの硬化体微粉末を重クロホルム (CDCl_3) 中に 23℃ で 12 時間浸漬し、クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルを抽出した。この重クロホルムを NMR サンプル管に写し ^1H -NMR を測定したところ、やはりいずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル鎖とアリル基が確認できた。この抽出成分のスペクトルと硬化前に測定したスペクトルは化学シフトが完全に一致した。一例として、図 3 に実施例 8 の抽出物のスペクトルとその主要なピークの帰属を示した。実施例 2 においてクロホルムにより抽出されたポリフェニレンエーテルの粘度数は 0.15 であった。実施例 3 においてクロホルムにより抽出されたポリフェニ

カラム J & V 社 DB-1

0.25mm I.D. × 30m

カラム温度 50℃ より 10℃/min で昇温

キャリアーガス He

検出器 FID

(保持時間)

2-メチルフェノール (a) 6.9分

2,6-ジメチルフェノール (b) 7.7分

2,4-ジメチルフェノール (c) 8.4分

3,5-ジメチルフェノール (d) 8.7分

2,4,6-ジメチルフェノール (e) 9.3分

ただし、(a) ~ (e) の各ピークの同定は、市販の試薬と MS および IR スペクトルを比較することにより行った。

3,5-ジメチルフェノールの生成比 =

$$\frac{D}{A+B+C+D+E} \times 100(\%)$$

(式中、A ~ E は各成分のピーク面積を表わす。)

以上の結果を表 1 にまとめて示した。また図 1 に実施例 4 のパイログラムを示した。

レンエーテルの粘度数は 0.12 であった。

比較例 1 ~ 4

PPE-2 に実施例 8 の方法を用いてアリル基を 0.05% 導入し比較例 1 とした。比較例 2, 3 では PPE-2 を、比較例 4 では PPE-1 をそれぞれそのまま用いた。

比較例 1, 3, 4 については実施例 1 ~ 9 と同様に熱処理を行い、物性を測定した。比較例 2 については、熱処理を行わずに物性を測定した。結果を表 1 にまとめた。

いずれの場合もアリル基の効果が無いからあるいは不十分なため、実施例と比較してクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルの量が多く、耐薬品性の改善が十分行われていなかった。比較例 2 では耐熱性も低かった。また熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析では (500℃, 4 秒)、いずれの例も熱分解生成物はほとんど検出できなかった。

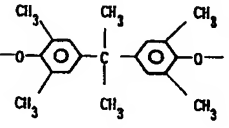

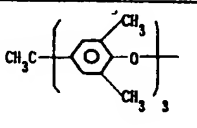
比較例 5

実施例 7 において、熱処理条件を 320℃、1 時

間に変えて熱硬化を行った。得られた硬化体はクロロホルム性ポリフェニレンエーテル量が0%であったが、非常に脆く実用に耐えうるものではなかった。

(以下余白)

表 1

	ポリフェニレンエーテル		η _{sp} /C ^{#5}	置換率 (%)	硬 化 温 度 (℃)	クロロホルム 抽出性ポリ フェニレン エーテル量(%)	T _g (℃)	α ₁ ^{#1} (1/℃)	α ₂ ^{#2} (1/℃)	3,5- ジメチル フェノール 生成比(%)	ε _r	tan δ
	Q	アルケニル基										
実施例1		CH ₂ -CHCH ₂ -	0.40	0.7	260	8.4	266	6.4×10 ⁻⁵	4.0×10 ⁻⁴	8.4	2.60	1.0×10 ⁻³
実施例2			0.40	4		2.3	265	6.2×10 ⁻⁵	3.2×10 ⁻⁴	10.1	2.60	1.0×10 ⁻³
実施例3			0.40	10		2.3	264	6.5×10 ⁻⁵	2.2×10 ⁻⁴	10.7	2.65	1.0×10 ⁻³
実施例4			0.40	18		2.2	- ^{#3}	6.5×10 ⁻⁵	- ^{#3}	15.1	2.71	1.0×10 ⁻³
実施例5			0.39	24		0.7	- ^{#3}	6.2×10 ⁻⁵	- ^{#3}	17.9	2.73	1.0×10 ⁻³
実施例6			0.39	52		1.5	- ^{#3}	6.5×10 ⁻⁵	- ^{#3}	22.1	2.74	1.0×10 ⁻³
実施例7			0.38	80		0.3	- ^{#3}	6.1×10 ⁻⁵	- ^{#3}	27.3	2.77	1.0×10 ⁻³
比較例1			0.40	0.05		21	267	6.3×10 ⁻⁵	5.2×10 ⁻⁴	- ^{#4}	2.60	1.0×10 ⁻³
比較例2			0.40	0	280	100	195	7.4×10 ⁻⁵	3.9×10 ⁻³	- ^{#4}		
比較例3			0.40	0		58	267	6.0×10 ⁻⁵	5.3×10 ⁻⁴	- ^{#4}	2.59	1.0×10 ⁻⁴
実施例8	H-	CH ₂ -CHCH ₂ -	0.91	28	280	0.5	- ^{#3}	6.3×10 ⁻⁵	- ^{#3}	19.8	2.70	1.0×10 ⁻³
比較例4			0.90	0		31	268	6.2×10 ⁻⁵	5.3×10 ⁻⁴	- ^{#4}	2.59	1.0×10 ⁻⁴
実施例9		CH ₂ -CHCH ₂ -	0.80	9	280	1.2	260	6.8×10 ⁻⁵	2.1×10 ⁻⁴	11.5	2.64	1.0×10 ⁻³

#1: 23℃からガラス転移温度(T_g)までの線膨張係数 #2: T_g 以上の線膨張係数 #3: 300℃まで明確なT_gを示さなかった。

#4: 熱分解生成物はほとんど得られなかった。

#5: 30℃, 0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した。

実施例 10~15

一般式 (IV) に示したポリフェニレンエーテル樹脂の代表的な例として、表2に示すような様々なアルケニル基置換ポリフェニレンエーテルを合成し、賦形と熱硬化を試みた。合成法はいずれも同様であるが、代表例として実施例14について説明する。

30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{SP}/C が0.59であるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) (以下PPE-4と略称する。) 2.0gをTHF 100mlに溶解させ、n-ブチルリチウム(1.63モル/l、ヘキサン溶液)を10.2ml加えて窒素雰囲気下、室温で1時間攪拌した。さらに1-クロロ-2-メチル-プロペン 1.5gを加え30分間攪拌した後、多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させた。濾過、メタノール洗浄を3回繰り返し、60℃で12時間真空乾燥させて白色粉末状の生成物を得た。¹H-NMRにより求めた2-メチル-2-プロペニル基の置換率は21%であった。また30℃、0.5g/

dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{SP}/C は0.59であった。

実施例12では、PPE-4とn-ブチルリチウムをトルエン/N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下TMEDAと略称する。)中で反応させ、さらに1-クロロ-2-ブテン(シス/トランス混合物)を加えてポリフェニレンエーテルを合成した。

実施例13ではPPE-4と4-プロモ-2-メチル-2-ブテンを用いTHF中で反応を行った。

実施例10、11ではPPE-2と4-プロモ-1-ブテンを用い同じくTHF中で反応を行った。

実施例15ではビス(3,5-ジメチル-4-フェニルヒドロキシ)スルホンの共存下に2,6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た二官能性ポリフェニレンエーテル(以下PPE-5と略称する。)と5-プロモ-1-ペンテンを用いトルエン/TMEDA中で反応を行った。

以上述べた方法で合成したポリフェニレンエーテル樹脂を用い、賦形と熱硬化を行ったところ表

2の如き結果を得た。賦形、熱硬化の方法はすべて実施例1~9に従った。この際厚さ2mmのシート状硬化体は、すべてフィルムから真空プレスで成形して得た。

また微粉末化した硬化体のFT-IR(拡散反射法)を測定し、すべての実施例についてポリフェニレンエーテル骨格を確認した。重クロロホルム抽出物の¹H-NMRの測定では硬化前と同じ構造のポリフェニレンエーテルが確認された。主要なピークの化学シフトは表3の通りであった。

実施例12においてクロロホルムにより抽出されたポリフェニレンエーテルの粘度数は0.20であった。実施例15においてクロロホルムにより抽出されたポリフェニレンエーテルの粘度数は0.07であった。

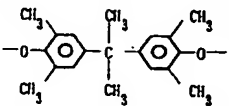
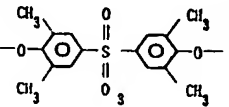
比較例 6

PPE-2に実施例14と同じ方法で3-ブテニル基を0.05%導入し、280℃、30分硬化後の物性を測定した。結果を表2にまとめた。クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルの量が多く、耐

薬品性の改善は不十分であった。また熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析では、熱分解生成物はほとんど検出できなかった。

(以下余白)

表 2

	ポリフェニレンエーテル		η_{sp}/C ^{#5}	置換率 (%)	硬化 温度 (℃)	クロホルム 抽出性ポリ フェニレン エーテル量(%)	Tg (℃)	α_1 ^{#1} (1/℃)	α_2 ^{#2} (1/℃)	3,5- ジメチル フェノール 生成比(%)	ϵ_r	$\tan \delta$
	Q	アルケニル基										
実施例10		CH ₂ -CHCH ₂ CH ₂ -	0.40	11	280	2.4	264	6.5×10^{-5}	2.4×10^{-4}	10.4	2.60	1.0×10^{-3}
実施例11			0.39	27		0.7	- ^{#3}	6.0×10^{-5}	- ^{#3}	18.1	2.71	1.0×10^{-3}
比較例6			0.40	0.05		23	265	6.1×10^{-5}	5.5×10^{-4}	- ^{#4}	2.59	1.0×10^{-3}
実施例12	H-	CH ₃ CH-CHCH ₂ -	0.59	11	280	2.5	266	6.0×10^{-5}	2.3×10^{-4}	10.1	2.60	1.0×10^{-3}
実施例13		(CH ₃) ₂ C-CHCH ₂ -	0.59	13		2.8	262	6.3×10^{-5}	2.8×10^{-4}	11.3	2.60	1.0×10^{-3}
実施例14		CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	0.59	21		1.0	- ^{#3}	6.2×10^{-5}	- ^{#3}	18.1	2.64	1.0×10^{-3}
実施例15		CH ₂ -CH(CH ₂) ₃ -	0.21	10	280	2.6	264	6.2×10^{-5}	2.6×10^{-4}	11.8	2.61	1.0×10^{-3}

#1: 23℃からガラス転移温度(Tg)までの線膨張係数

#2: Tg 以上での線膨張係数

#3: 300℃まで明確なTgを示さなかった。

#4: 熱分解生成物はほとんど得られなかった。

#5: 30℃, 0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した。

表 3

	帰	属	化学シフト(ppm)
実施例10~15	ポリフェニレンエーテル	フェニル基	6.3~6.6
		メチル基	1.9~2.2
実施例10, 11	3-ブテニル基	オレフィンプロトン	4.8~5.1, 5.6~5.8
実施例12	2-ブテニル	オレフィンプロトン	約5.3
実施例13	3-メチル-2-ブテニル基	オレフィンプロトン	約5.1
		メチル基	約1.5, 1.6
実施例14	2-メチル-2-プロペニル基	オレフィンプロトン	約4.7
		メチル基	約1.7
実施例15	4-ペンテニル基	オレフィンプロトン	4.8~5.1, 5.6~5.8

実施例 16~23

一般式 (IV) に示したポリフェニレンエーテル樹脂の代表的な例として、表4に示すようなプロパルギル基を持った様々なポリフェニレンエーテルを合成し、賦形と熱硬化を試みた。

まずその合成方法を実施例16と実施例22を例にとって説明する。実施例16では、PPE-2 2.0gをトルエン 100ml、TMEDA 2.5mlの混合溶液に溶解させ、n-ブチルリチウム (1.54モル/l、ヘキサン溶液) 10.8mlを加えて、窒素雰囲気下、室温で1時間反応させた。続いて-70℃まで冷却し、プロパルギルプロマイドを 2.0g加えて10分間攪拌した。多量のメタノールに注いでポリマーを析出させ、濾過、メタノール洗浄を3回繰り返した。最後に60℃で12時間真空乾燥させて白色粉末状の生成物を得た。¹H-NMRで測定したプロパルギル基の置換率は5%、粘度数 η_{sp}/C (0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃) は0.40であった。

一方実施例22では、PPE-1を実施例1~9

と同じ方法でn-ブチルリチウムとアリルプロマイドを用いてアリル化し、アリル基置換率28%のポリマーとした。このポリマー 1.8gをジクロロメタン 100mlに溶解させ、室温にて臭素のジクロロメタン溶液 (1.0モル/l) を 5.8ml加えて30分間攪拌した。多量のメタノールに注いでポリマーを析出させ、濾過、メタノール洗浄を3回繰り返し、60℃で12時間真空乾燥させた。得られた白色粉末状の生成物全量をTHF 100mlに溶解させ、-70℃に冷却した。ここへジシクロヘキシルアミン1.68gとn-ブチルリチウム (1.54モル/l) 90mlから調製したリチウムジシクロヘキシルアミドのTHF溶液を加え、窒素雰囲気下で5分間攪拌した。少量のメタノールを加えて反応を停止させ、室温まで昇温した後、多量のメタノール中に注いだ。洗浄、単離後¹H-NMRによりプロパルギル基の置換率を求めたところ、もとのアリル基の置換率と一致していた。30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数は0.91であった。

実施例17~21ではPPE-2をn-ブチルリチウムとアリルプロマイドを用いてアリル化し、実施例22と同じ方法を用いてプロパルギル基に変換した。

実施例23でも同様にPPE-3をアリル化し、さらにプロパルギル基に変換した。

以上の方法で合成したポリフェニレンエーテル樹脂を用い、次に述べる方法で賦形と熱硬化を行った。

まず実施例1~9と同じ方法でキャストフィルム (厚さ約 100 μ m) を作製し、ガラス板の間にはさんで 260℃のエアオーブン中で30分間熱硬化させた。この硬化フィルムを用いてクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル量 (23℃、12時間浸漬) とガラス転移温度 (Tg) 線膨張係数 (23℃からTgまで: α_1 、Tg以上: α_2) を求めた。

実施例16~19、22、23については、さらにキャストフィルムを用いて厚さ2mmのシート状硬化体を作製した (真空プレス、220℃×1時間+260

℃、30分)。実施例20、21では粉末状サンプルから直接2mm厚のシート状硬化体を得た (真空プレス、条件はフィルムの場合と同様)。これらのシートを用いて1MHzで比誘電率 (ϵ_r) と誘電正接 ($\tan \delta$) を測定した。また硬化シートをヤスリで削って微粉末とし、実施例1~9と同じ条件で熱分解ガスクロマトグラフィーを測定して3,5-ジメチルフェノールの生成比を求めた。

以上の結果を表4にまとめた。図4には実施例17のバイログラムを示した。

また微粉末化した硬化体のFT-IR (拡散反射法) を測定し、すべての実施例についてポリフェニレンエーテル骨格を確認した。一例として、図5に実施例17のスペクトルとその主要なピークの帰属を示した。

重クロロホルム抽出物 (23℃、12時間) の¹H-NMRの測定では、いずれの実施例についても 1.8~1.9ppmにプロパルギル基の末端アセチレンのプロトンが、2.3~2.4ppm付近にプロパルギル基のメチレンのプロトンが、2.6~2.7ppm付

近にプロパルギル基と結合したポリフェニレンエーテルのメチレンのプロトンが、さらには1.9 ~ 2.2ppmと6.4~6.6ppmにポリフェニレンエーテルのメチル基およびフェニル基のプロトンがそれぞれ確認できた。

実施例16においてクロロホルムにより抽出されたポリフェニレンエーテルの粘度数は0.22であった。実施例17においてクロロホルムにより抽出されたポリフェニレンエーテルの粘度数は0.20であった。実施例23においてクロロホルムにより抽出されたポリフェニレンエーテルの粘度数は0.39であった。

比較例 7

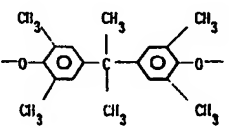
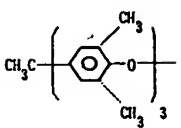
PPE-2に実施例16と同じ方法でプロパルギル基を0.05%導入し、260℃、30分硬化後の物性を測定した。結果を表4にまとめた。クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルの量が多く、耐薬品性の改善は不十分であった。また熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析では、熱分解生成物はほとんど検出できなかった。

比較例 8

実施例21において、熱処理条件を340℃、1時間に変えて熱硬化を行った。得られた硬化体はクロロホルム抽出率が0%であったが、非常に脆く実用に耐えうるものではなかった。

(以下余白)

表 4

	ポリフェニレンエーテル		η_{sp}/C ^{#5}	置換率 (%)	硬化 温度 (℃)	クロロホルム 抽出性ポリ フェニレン エーテル量(%)	T _g (℃)	α_1 ^{#1} (1/℃)	α_2 ^{#2} (1/℃)	3,5- ジメチル フェノール 生成比(%)	ϵ_r	tan δ
	Q	アルキニル基										
実施例16		Cl-CH ₂ -	0.40	5	260	2.9	225	8.6×10^{-5}	4.9×10^{-4}	12.5	2.60	1.0×10^{-3}
実施例17			0.40	10		2.2	210	8.2×10^{-5}	2.0×10^{-4}	17.5	2.61	1.0×10^{-3}
実施例18			0.40	19		1.3	- ^{#3}	8.1×10^{-5}	- ^{#3}	20.1	2.67	1.0×10^{-3}
実施例19			0.39	28		0.6	- ^{#3}	8.5×10^{-5}	- ^{#3}	21.2	2.70	1.0×10^{-3}
実施例20			0.39	51		0.6	- ^{#3}	8.4×10^{-5}	- ^{#3}	25.6	2.72	1.0×10^{-3}
実施例21			0.38	79		0.2	- ^{#3}	8.2×10^{-5}	- ^{#3}	29.4	2.75	1.0×10^{-3}
比較例7			0.40	0.05		24	210	8.0×10^{-5}	4.8×10^{-3}	- ^{#4}	2.60	1.0×10^{-3}
実施例22	H-	Cl-CH ₂ -	0.91	28	260	0.4	- ^{#3}	8.5×10^{-5}	- ^{#3}	21.9	2.71	1.0×10^{-3}
実施例23		Cl-CH ₂ -	0.80	9	260	1.4	219	8.0×10^{-5}	2.2×10^{-4}	18.6	2.61	1.0×10^{-3}

#1: 23℃からガラス転移温度(T_g)までの線膨張係数 #2: T_g以上での線膨張係数 #3: 300℃まで明確なT_gを示さなかった。

#4: 熱分解生成物はほとんど得られなかった。

#5: 30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した。

実施例 24~30

一般式(IV)に示したポリフェニレンエーテル樹脂の代表的な例として、表5に示すような様々なアルキニル基置換ポリフェニレンエーテルを合成し、賦形と熱硬化を試みた。

まずその合成方法について説明する。実施例24では、PPE-4 2.0gをTHF 100mlに溶かし、n-ブチルリチウム(1.60モル/l、ヘキサン溶液)10.4mlを加えて、窒素雰囲気下、室温で2時間攪拌した。続いて4-ブロモ-1-ブテン 2.2gを加えて30分間攪拌し、多量のメタノールに注いでポリマーを回収した。洗浄、乾燥後¹H-NMRを測定したところ3-ブチニル基の置換率は5%であった。また粘度数η_{sp}/C(30℃、0.5 g/dl、クロロホルム溶液)は0.59であった。

実施例25、26ではn-ブチルリチウムの量を変え、4-ブロモ-1-ブテンの代りにそれぞれ4-ブロモ-2-ブテン、1-ヨード-2-ペンチンを用いて反応を行った。

実施例27では、3,3',5,5'-テトラメチルビフェ

ニル-4,4'-ジオールの共存下に2,6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た二官能性ポリフェニレンエーテルと1-ブロモ-3-ペンチンを用い、シクロヘキサン/TMEDA中で反応を行った。

実施例28、29ではPPE-2にn-ブチルリチウムと4-ブロモ-1-ブテンを用いて3-ブチニル基を導入し、これをさらに臭素とリチウムジイソプロピルアミドで3-ブチニル基に変換した。

実施例30では同様にPPE-5に5-ヘキセニル基を導入し、これをさらに5-ヘキシニル基に変換した。

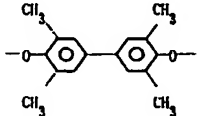
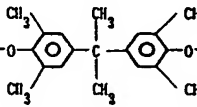
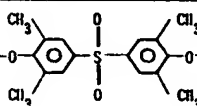
以上述べた方法で合成したポリフェニレンエーテル樹脂を用い、賦形と熱硬化を行ったところ、表5の如き結果を得た。賦形と熱硬化の方法はすべて実施例18~23に従った。この際厚さ2mmのシート状硬化体は、すべてフィルムから真空プレスで成形して得た。

また微粉末化した硬化体のFT-IR(拡散反射法)を測定し、すべての実施例についてポリ

フェニレンエーテル骨格を確認した。重クロロホルム抽出物の¹H-NMRの測定では硬化前と同じ構造のポリフェニレンエーテルが確認された。主要なピークの化学シフトは表6の通りであった。

(以下余白)

表 5

	ポリフェニレンエーテル		η_{sp}/C #4	置換率 (%)	硬化 温度 (°C)	クロロホルム 抽出性ポリ フェニレン エーテル量(%)	T _g (°C)	α_1 ^{#1} (1/°C)	α_2 ^{#2} (1/°C)	3,5- ジメチル フェノール 生成比(%)	ϵ_r	tan δ
	Q	アルキニル基										
実施例24	H-	$CH=CH_2CH_2-$	0.59	5	260	3.1	220	8.4×10^{-5}	5.0×10^{-4}	13.0	2.60	1.0×10^{-3}
実施例25		CH_3O-CCH_2-	0.59	18		1.5	-#3	8.2×10^{-5}	— #3	19.2	2.62	1.0×10^{-3}
実施例26		$CH_3CH_2O-CCH_2-$	0.59	11		2.5	224	8.6×10^{-5}	3.9×10^{-4}	16.0	2.60	1.0×10^{-3}
実施例27		$CH_3C=CHCH_2-$	0.33	10	260	2.1	216	8.7×10^{-5}	4.5×10^{-4}	15.4	2.61	1.0×10^{-3}
実施例28		$CH=CHCH_2CH_2-$	0.40	11	260	2.3	228	8.5×10^{-5}	4.2×10^{-4}	14.4	2.60	1.0×10^{-3}
実施例29			0.39	27		0.8	- #3	8.4×10^{-5}	— #3	21.8	2.69	1.0×10^{-3}
実施例30		$CH=CH(CH_2)_4-$	0.21	16	260	1.3	220	8.3×10^{-5}	2.0×10^{-4}	19.8	2.63	1.0×10^{-3}

#1: 23°Cからガラス転移温度 (T_g)までの線膨張係数 #2: T_g 以上の線膨張係数 #3: 300°Cまで明確なT_gを示さなかった。

#4: 30°C, 0.5 g/dlのクロロホルム溶液で測定した。

表 6

	帰 属		化学シフト (ppm)
実施例 24~30	ポリフェニレンエーテル	フェニル基	6.3~6.6
		メチル基	1.9~2.2
実施例 24, 28, 29	3-ブチニル基	末端アセチレンプロトン	1.8~1.9
		メチレン	1.6~1.9, 2.2~2.4
実施例25	2-ブチニル基	末端メチル	1.7~1.8
		メチレン	2.2~2.4
実施例26	2-ペンチニル基	末端メチル	1.1~1.3
		メチレン	2.2~2.4